

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017705

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C09C 3/12

C08K 9/06

C08L 21/00

(21)Application number : 03-020872

(71)Applicant : DEGUSSA AG

(22)Date of filing : 14.02.1991

(72)Inventor : WOLFF SIEGFRIED

GOERL UDO

DEUSSER HANS

(30)Priority

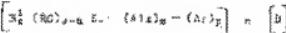
Priority number : 90 4004781 Priority date : 16.02.1990 Priority country : DE

(54) METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF FILLER, MODIFIED FILLER AND VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fillers with storage stability by a method wherein surface modification of oxide or silicate fillers is performed by a two-stage process using specified organosilicone compounds.

CONSTITUTION: A natural or synthetic, oxide or silicate filler (A) is intensively mixed with an organosilicon compd. (B) of formula [wherein B is -SCN (when q=1) or -Sx (when q=2); R and R1 are each a 1-4C alkyl, a phenyl, etc.; n is 0, 1 or 2; Alk is a 1-6C divalent hydrocarbon; m is 0 or 1; Ar is a 6-12C arylene; p is 0 or 1; x is 2-8] at a temp. of 60° C or lower under a concn. of 3.5×10^{-6} mol or lower trialkoxysilyl group per 1 m² surface of the ingredient A. Then, hydrophobing reaction of the homogenized mixture is performed in a preheated mixer in a reactor such as heat treating floor at 60° C or higher.



(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
 特開平5-17705
 (43)公開日 平成5年(1993)1月26日

| | | | | |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 C 3/12 | PCH | 6904-4J | | |
| C 0 8 K 9/06 | KDX | 7167-4J | | |
| C 0 8 L 21/00 | | 8016-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

| | | | |
|-------------|--------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-20872 | (71)出願人 | 590002378 デグッサ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスラウエンストラーゼ 9 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)2月14日 | (72)発明者 | ジークフリート ヴォルフ ドイツ連邦共和国 ボルンハイムーメルテ ン ヴァイヘルシュトラーゼ 28 |
| (31)優先権主張番号 | P 4 0 0 4 7 8 1, 4 | (72)発明者 | ウド ゲール ドイツ連邦共和国 メツケンハイム クヴァ イツテンシュトラーゼ 39 |
| (32)優先日 | 1990年2月16日 | (74)代理人 | 弁護士 山崎 利臣 (外2名) |
| (33)優先権主張国 | ドイツ (DE) | | |

最終頁に統く

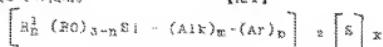
(54)【発明の名称】 充填剤の表面変性法、変性された充填剤及び加硫可能なゴム組成物

(57)【要約】

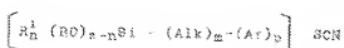
【目的】 有機硅素化合物で変性された充填剤の製法、
そして製造された充填剤及びその使用。

【構成】 天然又は合成の醸化物系又は珪酸塩系の充填
剤の表面変性を、

【化1】



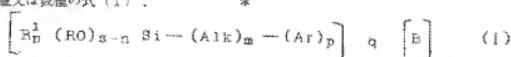
又は



の有機硅素化合物の使用下に2段階的に行なう。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種又は数種の式(I)：



[式中Bは-S-C≡N (q=1の場合)又は-S-x-(q=2の場合)を表わし、R及びR'は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基を表わし、この際、全ての基R及びR'は各々同一又は異なるものを表わしてよく、RはC₁~C₄-アルキル-C₁~C₄-アルコキシ基を表わし、nは0、1又は2であり、Alkは1~6個の炭素原子を有する直鎖、直鎖又は分枝鎖の炭化水素基を表わし、mは0又は1であり、Arは6~12個のC=O原子を有するアリーレン基を表わし、pは0又は1であるが、p及びmは同時に0を表わさないという条件を伴い、かつzは2~8の数である]の有機珪素化合物の使用下に、天然又は合成の酸化物系又は珪酸塩系の充填剤の表面を変性するために、

a) 少なくとも1種の式(I)による有機珪素化合物を、60℃以下の温度で充填剤表面積1平方メートル当たり

シリカルゴキシリル基3~5、1~10~モルまでの濃度で、充填剤と強力に混合しかつ

b) 引き続き、均質混合物を、前もって加熱された混合機中で、熱処理手段は他の適当な加熱可能な反応容器中で60℃以上の温度で疎水化反応に供することを特徴とする充填剤の表面変性法。

【請求項2】 表面で請求項1により製造された、式(I)による有機珪素化合物により変性された貯蔵安定な天然又は合成の酸化物系又は珪酸塩系の充填剤。

【請求項3】 請求項2による貯蔵安定な変性された充填剤を有する加硫可能なゴム組成物。

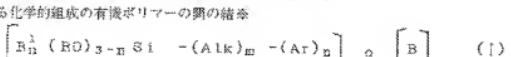
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機珪素化合物で変性された、貯蔵安定な天然又は合成の、酸化物系又は珪酸塩系の充填剤の製法、そうして変性された充填剤及び加硫可能なゴム組成物中のその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化物系の表面を有機珪素化合物で処理することは公知であり、この前処理によって酸化物系充填剤及び種々異なる化学的組成の有機ポリマーの間の結合



【0008】 [式中Bは-S-C≡N (q=1の場合)又は-S-x-(q=2の場合)を表わし、R及びR'は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基を表わし、この際全ての基R及びR'は各々同一又は異なるものを表わしてよく、RはC₁~C₄-アルキル-C₁~C₄-アルコキシ基を表わし、nは0、1又は2であり、A

*【化1】

*

2

結合を改善しつつそれによってポリマー中の充填剤の機能性を改善する。

【0003】 この目的のために、例えば当該有機珪素化合物を有機溶剤中に溶かしかつてこの溶液で引続き例えば10 クレイズ(Clays)処理することができる(米国特許(US-P-S)第3227675号明細書、フーバー(Huber))。米国特許(US-P-S)第3567680号明細書から、水中に懸濁させたカオリинをメルカブト-及びアミノシアンで変性させることができるとある。しかしながら当該有機珪素化合物は変性に必要な量で水溶性であり、従ってこの場合にも充填剤の処理は溶液から行なわれる。米国特許(US-P-S)第4151154号明細書は、酸化物系の珪酸塩系の充填剤に関する、その表面は2種の型の有機珪素化合物で処理されると。

【0004】 その際に酸化物系の粒子は、それがより大きな親水性を示しかつて同様により容易に水系で分配することができるよう処理される。米国特許(US-P-S)第4076550号明細書から、加硫可能なゴム組成物中の充填剤有機珪素化合物の使用が公知である。この化合物を硅酸と混合して使用することもできるが、これは熱的には不処理されず、限られた貯蔵安定性を示すにすぎない。欧洲特許機構(E P-P-S)第0126871号明細書に、珪酸塩系の充填剤の表面を水に不溶性の有機珪素化合物の水性エマルジョンにより変性する方法が記載されている。

【0005】 米国特許(US-P-S)第41414751号明細書は、実際が示すように、全く溶剤無しで行なわれるが、一定の有機珪素化合物には実施できない方法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、1種又は数種の式(I)：

【0007】

【化2】

1kは1~6個の炭素原子を有する2価の、直鎖又は分枝鎖の炭化水素基を表わし、mは0又は1であり、Arは6~12個のC=O原子を有するアリーレン基を表わし、pは0又は1であるが、p及びmは同時に0を表わさないという条件を伴い、かつzは2~8の数である]の有機珪素化合物の使用下に、天然又は合成の酸化物系充填剤及び種々異なる化学的組成の有機ポリマーの間の結合

50

物系又は硅酸塩系の充填剤の表面変性法であり、この方法は、

a) 少なくとも1種の式Iによる有機珪素化合物を60°Cよりも低い温度で、充填剤表面積1平方メートル当たりトリアルコキシシリル基 $1 \cdot 10^{-2} \sim 3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ モルの濃度で、充填剤と強力に混合しあつ
b) 引続き均質化された混合物を予備加熱された混合法中で、熱処理庫又は他の適当な加熱可能な反応容器内で60°C～160°C、有利に80～140°Cの温度で、練水化反応に供することを特徴とする。反応容器中の滞在時間は一般に3分間～2～4時間である。

【0009】強力混合機として、例えば歯型混合機を選択し、強力な混合が行なわれるが、同時に例えば使用される微細な珪藻の構造が破壊されずかつ温度も60°C以下で留まるように、その回転数を調整する。一般にこの温度は20°C～60°Cであるが、予備加熱温度は少なくとも60°Cである。

【0010】変性すべき天然及び合成の充填剤は、これらの充填剤の2種又は数種の混合物としても、ゴム工業で自作公知である。それらの適性についての本質的前提は、有機珪素化合物のアルキシ基と反応し得る表面のO-H-O基の存在である。ゴムと相容性でかつこの使用に必要な微細性を示す酸化物系及び硅酸塩系の化合物が重要である。天然の珪藻としては特にカオリナイト又は粘土が好適である。しかしシリカゲル又は珪藻土を使用することもある。

【0011】酸化物系充填剤としては、例えば天然塵出物から得られる酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム又は三水和アルミニウム及び二酰化チタンが挙げられる。

【0012】合成充填剤としては、BET-表面積(ガス状の窒素で測定された)1～1000m²/g、特に～300m²/gを有する珪藻アルミニウム、珪藻塩、沈降及び高熱によると珪藻が特に好適である。

【0013】本発明により変性された充填剤は、充填剤表面積1平方メートル当たりトリアルコキシシリル基 $3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ モルまで、有利に $0 \cdot 1 \cdot 10^{-6} \sim 3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ モルを有する。これは、ゴム工業における常法により製造される加熱可能なかつ成形可能なゴム組成物中の使用に特に好適である。

【0014】好適な種類のゴムには、硅藻並びに1種又は数種の加熱促進剤でエラストマーに架橋可能なゴム及びそれらの混合物が挙げられる。それは特に、ハロゲンを含まない種類のゴム、特にいわゆるジエンエラストマーである。これらの種類のゴムには、例えは油展の、天然及び合成ゴム、例えば天然ゴム、ブクジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンースチロールゴム、ブタジエンーアクリルニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン、プロピレン及び非共役ジエンよりなるターポリマーが挙げられる。更に前記のゴムを有するゴム混合物に

は、次の付加的なゴムが重要である：カルボキシルゴム、エポキシドゴム、トランスポリベンゼナマー(Trans polypentenamer)、ハロゲン化ブチルゴム、2-クロループタジエンよりなるゴム、エチレーン-酢酸ビニル-コポリマー、エチレン-プロピレン-コポリマー、場合により同様に天然ゴムの化学的疎導体並びに変性天然ゴム。

【0015】この際加熱可能なゴム組成物中の充填剤の所定の親成分を当然注意すべきである。これは、使用すべき充填剤の総量並びに部分量が変性されていてよいことを意味する。後者の場合にはなお不足の部分が非変性の形で次いで混合されうる。本発明により変性された充填剤は、例えば米国特許(U.S.-P.S.)第407655号明細書から公知であるようなビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファンと硅酸との純正な混合物に比べて、高い貯蔵安定性的利点を示す。

【0016】すでに長い間ゴム工業で使用された即溶方法(in-situ-Verfahren)(カーバンブラックへのシランの直接添加及び/又は珪藻塩を充填したゴム組成物)に比べて、これは僅少な水含量、非処理充填剤に比べてより高い燃費量(Stampfegewicht)、簡易にされた貯蔵管理及び更にゴム加工工業での使用者(Anwender)にとってより良好な加工技術的利点を有する(均質な組成物製造、混合段階及び混合時間の節約)。米国特許(U.S.-P.S.)第4141751号明細書に記載された方法により、本発明で変性された充填剤は製造され得ない。

【0017】ビス-(3-トリアルコキシシリルプロピル)-テトラスルファンを充填剤と混合したかく前記のようにこの混合物の強力な撓弾により(それによって生じる連続した温度上昇に基づいて練水化反応が経過するような量の)エネルギーを供給する場合に、塊状の生成物が得られるだけである。しかし本明細により製造されるような流動性の佳良な生成物が所望である。

【0018】本発明により製造された変性された充填剤でメトキシ基-濃度(フィーベック(F. Viebeck)及びシュヴァッハ(A. Schwabach)著、ヒエミッシュ・ベリッヒテ(Chem. Ber.)63卷、(1930年)、2818頁)を実施した。

【0019】硅藻に対して、Si:167(1.75·10⁻⁶モル/m²を有するウルトラシル(ULTRASIL登録商標)VN2(1.25m²/g)もしくはウルトラシル(ULTRASIL)VN3(1.75m²/g)の型の沈降珪藻の全練水化の後、なお存する遊離メトキシ基の数について次の値が明らかである(最初は1分子分り6個存在する)：

本発明による方法

| | | |
|--------|-----|-----|
| VN2/Si | 167 | 1.7 |
| VN3/Si | 167 | 2.5 |

50 本発明により製造された貯蔵安定性的変性充填剤は、要

性充填剤なしの組成物に比べて、加硫化ゴム組成物においてゴム技術特性の明らかな改善を与える。

【0020】貯蔵安定性に関する確認として50℃で12ヶ月間の貯蔵時間にわたるポリスルファイド含量の測定を行い、これは測定精度内で確かに変動するだけである(第5表)。

【0021】これに平行して実施される、米国特許(U.S.-P.S.)第4141751号明細書に相応するメルカブチション及び硅酸塩系充填剤の反応は、これに対しても、金硫酸含量における強い変動を有する生成物を与える(第4表)、このことは不十分な貯蔵性を示す。

【0022】本発明による方法は不連続的に並びに連続的に実施することができる。そのつど得られる生成物は同一の特性を示す。

【0023】次の実施例は本製法を説明しあつ本発明により製造される変性充填剤の使用下で得られる加硫物の有利な特性を示す。

【0024】使用されるポリスルファイド系有機珪素化合物及び他の化合物とは次の生成物である:

ポリスルファイド系有機珪素化合物:

Si 167-ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-テトラスルファン(デグッサ(Degussa))

ペルブナン(Perburban)(登録商標)NS3307:ニトリルブタジエンゴム(NBR)

ブナ(Buna)(登録商標):ヒュエル(Huel)s:スチロール-ブタジエンゴム(SBR)

SMR5:スタンダード・マレイシアン・ラバー(Standard Malaysian Rubber)(天然ゴム)

ニラノクス(CORAX)(登録商標)N220:カーボンブラック、表面積(BET)120m²/g(デグ*

*ツサ(Degussa))

ウルトランル(Ultrastil)(登録商標)VN

3:表面積17.5m²/gを有する沈降珪酸(デグッサ(Degussa))

ナフトレン(Naftolen)(登録商標)ZD:炭化水素よりなるバインダー

ブルカノックス(Vulkanox)(登録商標)4010NA:N-イソブロピル-N'フェニル-p-フェニレンジアミン

ブルカノックス(Vulkanox)(登録商標)H5:ボリ-2,2,4-トリメチル-1,2-ヒドロキノリン

プロテクター(Protektor)(登録商標)G35:オゾン保護ワックス(Ozonenschutzwachs)

ブルカシット(Vulkacit)(登録商標)MOZ:N-モルホリン-2-ベンズチアゾルスルフェニアド

ブルカシット(Vulkacit)(登録商標)メルカ

20 ブト:2-メルカブテンズチアゾール

ブルカシット(Vulkacit)(登録商標)チウラム:テトラメチルチウラムモノスルファイト

ブルカジット(Vulkazit)(登録商標)CZ:N-シクロヘキシル-2-ベンズチアゾルスルフェニアド

PEG4000:ゼリエチレングリコールMBTS:

2,2'-ジベンズチアジルジスルファイト

TMTD:テトラメチルチウラムジスルファイト
KP140:脂肪族バインダー

30 試験標準:

特に試験を次の標準処方により室温で実施した:

測定単位

| | | |
|--|---------------|--------------------|
| 引張強度、伸張度 | | |
| 及び強力値 | DIN 53504 | MPa |
| 漸次引張抵抗 | DIN 53507 | N/mm |
| ショアA-硬度 | DIN 53505 | - |
| ムーン(Mooney)-試験、ML4 | DIN 53524 | - |
| グッドリッチ・フレギソメーター(Goodrich Flexometer) (熱発生の測定=ヒート・ビルドアップ(Heat build-up), AT) | ASTM D 623-62 | °C |
| ファイヤーストーンボールリバウンド(Firestone-Ball Rebound) | AD 20245 | |
| DIN-摩耗 | DIN 53516 | (mm ³) |
| コンプレッション・セット(Compression Set)B | ASTM D 395 | |
| | 製法: | |

角状先端を有する対の変形一混合法器、蓋に據え付けられた温度測定器を備えた熱傳導板、排気口及び蒸気又は水による温度調整のための中空ジャケットを備えたハンシェル (Henschel F. M.) 40リットル入り混合法器中にウルトラシル (ULTRASIL) VN3 (表面積175m²/g) 4kgを充填する。第1段階：蓋の閉鎖後に混合法器の回転数を2600UPMにする。室温(~20~25°C)でSi167 (506g) を充填剤上に噴霧し、混合物を均質にしかつ引き継ぎ混合法器から取り出す。シラン量はトリアロキシリル蓋3.2・10⁻⁶モル/表面積m²に相応する。第2段階：混合法器を120°Cに加熱した後に、第1段階からの混合物を再び混合法器中に充填しかつその回転数を2600UPMにする。温度140°Cの達成後、混合法器のスイッチを切りかつ全滞在時間10分間の後に排出する。

【0026】後の表に、種々の加成物中の本発明により製造された充填剤の使用下で見い出されるような測定値を示す(濃度表示は重量部で行なう)。

【0027】図2

第1段階：示差一計量秤を介して、ウルトラシル (ULTRASIL) VN2 (125m²/g、沈降珪藻) を質量率25kg/時で運動混合法器中に供給する。同時に

第1表：

天然ゴム中における変性沈降珪藻

| | | |
|--|-------|---------|
| SMR5ML (1+4) = 70-80 | 1.00 | 1.00 |
| ウルトラシルVN3 | 4.0 | — |
| Si167 変性ウルトラシルVN3 (Si167 5.08GTはVN3 100GTに相当) | — | 4.5. 08 |
| Si167 | 5. 08 | — |
| 酸化亜鉛RS | 4 | 4 |
| ステアリン酸 | 2 | 2 |
| ナフトレン (Nafotolen) ZD | 2 | 2 |
| 保湿剤 G35 | 1. 5 | 1. 5 |
| ブルカノックスHS | 1. 5 | 1. 5 |
| ブルカノックス4010NA | 1. 0 | 1. 0 |
| ブルカシットMOZ | 2. 82 | 2. 82 |
| 硫黄 | 2. 86 | 2. 86 |
| ML (1+4) 100°Cで | 8.3 | 8.4 |
| 加硫温度: 145°C/tos | | |
| 引張強度 (MPa) | 18. 4 | 21. 3 |
| 張力率 300% (MPa) | 13. 2 | 13. 8 |
| 伸長度 (%) | 380 | 410 |
| 漸次引張抵抗 (N/mm) | 1.3 | 1.5 |
| ホールドリバウンド (%) | 63. 5 | 67. 5 |
| ショアA-A-硬度 | 6.5 | 6.5 |
| DIN-摩耗 (mm ³) | 14.6 | 11.9 |
| フレキソメーター (0.175° × 108N × 30° / RT) | | |
| ΔTセンサー (°C) | 4.4 | 4.1 |
| 静的コンプレッション (%) | 7. 7 | 6. 3 |
| 動的コンプレッション (%) | 7. 3 | 5. 6 |

受器からシラン Si 167 をピストン膜ポンプ (Ko 1 benmembran pumpe) 及び噴霧ノズルを介して流量率2. 25kg/時で室温で混合法器中に存在する珪藻に噴霧する。強力混合法器後は、混潤物質をスクリューを介して混合法器中の一定の水準の保持下に取り出す。

【0028】第2段階：混合法器から取り出した珪藻/オルガノシラン混合物を膜ポンプで加热反応器中に供給する。反応器中の温度は140°Cであり、反応器中の滞在時間は2時間であり、この間に約10~20分間の繰り返し時間は一般的に、反応の際に離脱されたアルコールを除去するために用いられる。引続き反応器中に存在する生成物を仕切り車スルース (Zellradschleuse) を介して反応器中の一定の水準の保持下に取り出す。

【0029】ピストン (3-トリメチキシリルプロピル) -テトラスルファン (Si 167) で変性された貯蔵安定性のウルトラシルVN2が得られ、これを膜ポンプで生成物貯蔵庫に供給し、引続きそれから紙袋に充填することができる。

【0030】

第2表:

| | | |
|---------------------------------|-------|------|
| SBR 1500における変性沈降珪酸 | | |
| ブナ・ヒュルス 1500 | 100 | 100 |
| ウルトラシル VN2 | 50 | — |
| Si 16.7 变性ウルトラシル VN2 | — | 51.5 |
| (Si 16.7 3GT は VN2 100GTに相当) | | |
| 酸化亜鉛 RS | 4 | 4 |
| ステアリン酸 | 2 | 2 |
| ブルカシット CZ | 2 | 2 |
| 硫黄 | 2 | 2 |
| ML (1+4) 100°C | 84 | 86 |
| 加硫温度 150°C/tss | | |
| 引張強度 (MPa) | 12.8 | 16.5 |
| 張力値 300% (MPa) | 2.6 | 5.1 |
| 伸長度 (%) | 680 | 590 |
| 漸次引張抵抗 (N/mm) | 13 | 13 |
| ボールーリバウンド (%) | 34 | 37 |
| ショアーA-硬度 | 60 | 64 |
| DIN-摩耗 (mm³) | 192 | 147 |
| コンプレッション・セット (22時/70°C) | 20.2 | 14.7 |
| グッドリッチャーフレキソメーター (0, 175°/108N) | | |
| 測定不可能 | | |
| ΔT センター (°C) | 測定不可能 | 13.7 |
| 動的コンプレッション (%) | 測定不可能 | 1.0 |

第3表:

| | | |
|---------------------------------|------|------|
| NBRにおける変性沈降珪酸 | | |
| ベルブナン N53307 | 100 | 100 |
| ウルトラシル VN3 | 50 | — |
| Si 16.7 变性ウルトラシル VN3 | — | 56.4 |
| (Si 16.7 12.8GT は VN3 100GTに相当) | | |
| 酸化亜鉛 RS | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 2 | 2 |
| ジオクチルフタレート | 10 | 10 |
| KP 140 | 10 | 10 |
| PEG 4000 | 2.5 | 2.5 |
| MBTS | 1.2 | 1.2 |
| TMTD | 0.6 | 0.6 |
| 硫黄 | 1.5 | 1.5 |
| ML (1+4) 100°C | 78 | 52 |
| 加硫温度: 160°C/tss | | |
| 引張強度 (MPa) | 15.1 | 13.7 |
| 張力値 200% (MPa) | 2.7 | 9.2 |
| 伸長度 (%) | 630 | 270 |
| 漸次引張抵抗 (N/mm) | 12 | 6 |
| ファイガーストーン・ボールーリバウンド (%) | 32.8 | 31.8 |
| ショアーA-硬度 | 66 | 74 |
| DIN-摩耗 (mm³) | 139 | 65 |
| コンプレッション・セット B | | |
| 22時/70°C (%) | 20.5 | 10.9 |
| 70時/100°C (%) | 51.7 | 32.7 |

貯蔵安定性：1種又は該種のポリスルファイド系有機硫化化合物で変性された充填剤の貯蔵安定性的評価のために次の値を調べる：12ヶ月間の期間に渡る50°Cでの開放貯蔵における1種又は数種のポリスルファイド系有機硫化化合物で変性された充填剤のポリスルファイド硫黄含量。

【0031】これは全時間に渡るポリスルファイド硫黄の一定含量を示す（第5表）。

【0032】これに比較して、米国特許（U.S.-P.S.）*

$$\text{Si 167(1GT) / VN 3 (100GT)} \xrightarrow{\Delta} \text{Si 1167}(1.256 \cdot 10^{-7} \text{モル})/\text{m}^2$$

$$\text{Si 189(1GT) / VN 3 (100GT)} \xrightarrow{\Delta} \text{A 189}(2.909 \cdot 10^{-7} \text{モル})/\text{m}^2$$

【0035】

【表1】

第4表

| 化學分析 - A 189変性ウルトラシル VN 3 50°Cで開放貯蔵 | | | | |
|-------------------------------------|------------|-----------|------------|-------------|
| GT A189 100 GT VN3 | 全 硫 黄 | | | |
| | 理論的算出 % | 出来物質 % | 6. ケ月 % | 12. ケ月 % |
| 1.1 | 0.151 | 0.165 | 0.180 | 0.213 |
| 2.2 | 0.323 | 0.336 | 0.521 | 0.550 |
| 3.3 | 0.493 | 0.550 | 0.731 | 0.664 |
| 5.8 | 0.576 | 0.639 | 0.739 | 0.742 |
| 4.4 | 0.659 | 0.747 | 1.234 | 1.205 |
| 5.5 | 0.822 | 0.918 | 1.393 | 1.102 |
| 8.2 | 1.219 | 1.373 | 1.858 | 1.763 |
| 10.9 | 1.599 | 1.864 | 2.419 | 2.051 |
| P6659 | | | | |

【0036】

【表2】

第5表

| 化学分析 - Si167変性ワルトラシルVN3 50°Cで測定値 | | | | |
|----------------------------------|----------|-----------|-------|--------|
| | | ポリスルフィド硫黄 | | |
| OT | Si167 | 理論的算出% | 出現物質% | 6ヶ月% |
| 130 | OT VN3 | | | |
| 2.5 | OT Si167 | 0.324 | 0.339 | 0.322 |
| 5.4 | OT Si167 | 0.655 | 0.684 | 0.653 |
| 7.6 | OT Si167 | 0.934 | 0.964 | 0.921 |
| 8.9 | OT Si167 | 1.079 | 1.135 | 1.042 |
| 10.1 | OT Si167 | 1.221 | 1.237 | 1.219 |
| 12.7 | OT Si167 | 1.497 | 1.587 | 1.473 |
| | | | | 12.ヶ月% |

【0037】例 3

製造例1及び2に依り、3-チオシアナトプロピルトリエトキシシラン(Si264)で変性された硅藻を製造

する。

【0038】表面上のなお遊離のエトキシ基について次の値が出来る(1シラン分子当たり)。

第6表

| Si264 GT/VN3(100GT) | Si264モル/m ² | エトキシ基 |
|---------------------|------------------------|-------|
| 1. 34 | 3・10 ⁻⁷ | 0. 65 |
| 2. 65 | 7・10 ⁻⁷ | 0. 45 |
| 4. 02 | 1・10 ⁻⁶ | 0. 29 |
| 5. 4 | 1. 4・10 ⁻⁶ | 0. 23 |
| 6. 7 | 1. 8・10 ⁻⁶ | 0. 24 |

第7表

| Si264 GT/VN2(100GT) | Si264モル/m ² | エトキシ基 |
|---------------------|------------------------|-------|
| 1. 34 | 5・10 ⁻⁷ | 0. 49 |
| 2. 65 | 1・10 ⁻⁶ | 0. 29 |
| 4. 02 | 1. 5・10 ⁻⁶ | 0. 24 |
| 5. 4 | 2. 0・10 ⁻⁶ | 0. 26 |
| 6. 7 | 2. 5・10 ⁻⁶ | 0. 30 |

第8表

| SBR1500におけるSi264で変性された沈降珪酸 | 100 | 100 | 100 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|
| ブナ・ヒュエルス1500 | 100 | 100 | 100 |
| ZnO RS | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 |
| ウルトラシルVN2 | 50 | — | — |
| Si264変性VN2 | — | 50 | — |
| (Si264(4.02GT)はVN2(100GT)に相当) | | | |
| Si264変性VN2 | — | — | 50 |
| (Si264(6.7GT)はVN2(100GT)に相当) | | | |
| ブルカシットCZ | 2 | 2 | 2 |
| 硫黄 | 2 | 2 | 2 |
| レオメーター 150°C | | | |

(9)

特開平5-17705

15

| | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| $D_{max} - D_{min}$ (Nm) | 9.79 | 11.91 | 12.30 |
| $t_{10\%}$ (分) | 1.9.1 | 1.6.3 | 1.4.0 |
| $t_{50\%}$ (分) | 4.0.3 | 4.5.9 | 3.6.4 |
| $t_{90\%} - t_{10\%}$ (分) | 2.4.3 | 2.9.6 | 2.2.4 |
| 加硫温度: 150°C / $t_{90\%}$ | | | |
| 引裂強度 (MPa) | 14.3 | 26.0 | 25.7 |
| モジュール 300 (MPa) | 3.8 | 7.3 | 8.5 |
| 伸長度 (%) | 650 | 600 | 560 |
| ショアー硬度 | 66 | 76 | 76 |

16

フロントページの続き

(72)発明者 ハンス・ドライサー
 ドイツ連邦共和国 カールシュタイン・シ
 ュティフテルシュトゥラーゼ 14